

(2)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-233481

(43)公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 L 21/304	6 5 1	H 0 1 L 21/304	6 5 1 B
			6 5 1 H
F 2 6 B 5/08		F 2 6 B 5/08	
H 0 1 L 21/306		H 0 1 L 21/308	G
21/308		21/306	R
審査請求 未請求 請求項の数22 F D 外国語出願 (全 40 頁)			

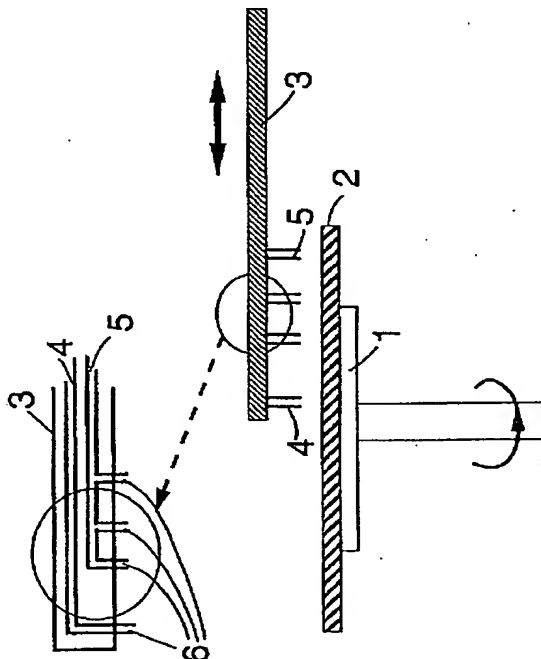
(21)出願番号	特願平10-306256	(71)出願人	591060898 アンテルユニヴェルシテール・マイクロエ レクトロニカ・サントリウム・ヴェー・ゼ ッド・ドゥブルヴェ INTERUNIVERSITAIR M ICRO-ELEKTRONICA CE NTRUM VZW ベルギー、ペー-3001ルーヴァン、カベル ドリーフ75番
(22)出願日	平成10年(1998) 9月22日	(72)発明者	ボウル・メルテンス ベルギー-3150ハーフト、ペフェルデイク34 番
(31)優先権主張番号	60/059929	(74)代理人	弁理士 青山 稔 (外2名)
(32)優先日	1997年9月24日		最終頁に続く
(33)優先権主張国	米国 (US)		
(31)優先権主張番号	98870056-3		
(32)優先日	1998年3月20日		
(33)優先権主張国	ベルギー (BE)		
(31)優先権主張番号	60/079688		
(32)優先日	1998年3月27日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

(54)【発明の名称】 回転基材の表面から液体を除去する方法および装置

(57)【要約】

【課題】 水平に配置した状態で、湿式処理した後の基材の少なくとも1つの表面から液体を効率よく除去する。

【解決手段】 基材に供給する液体と相溶性を有しており、該液体と混合した場合に、該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じる気体物質を基材の表面に供給することを、回転する基材の表面の少なくとも一部に、液体を供給することと組み合わせて行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの基材の少なくとも1つの表面から液体を除去する方法であって、

基材を回転運動に付する工程；基材の表面の少なくとも一部に液体を供給する工程；および該液体を供給する間に、該液体と少なくとも部分的に相溶性を有しており、該液体と混合した場合に、該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じる気体物質を基材の表面に供給する工程を含んで成る方法。

【請求項2】 液体および気体物質を基材の表面の一部に供給することによって、少なくとも局部的に、明確に規定された液体-蒸気境界を生じさせる請求項1記載の方法。

【請求項3】 基材の表面上において液体-蒸気境界を誘導するような速度にて回転運動を行う請求項1記載の方法。

【請求項4】 回転運動が、単一の基材において、基材がそれ自身の中心のまわりで回転するように適用される請求項3記載の方法。

【請求項5】 回転速度が、2～40回転/秒の範囲である請求項4記載の方法。

【請求項6】 気体物質が、液体と相溶性を有しており、該液体と混合した場合に該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じる気体物質を含む請求項1記載の方法。

【請求項7】 気体物質が、イソプロピルアルコール（IPA）、ジアセトン、エチルグリコール、エチルアセテート、メチルピロリドン、およびそれらの混合物から成る群から選択される請求項6記載の方法。

【請求項8】 気体物質が、気体物質と気体との混合物を含んで成り、該混合物は該液体と少なくとも部分的に相溶性を有し、該液体と混合した場合に該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じるものである請求項1記載の方法。

【請求項9】 気体物質が、イソプロピルアルコール（IPA）、ジアセトン、エチルグリコール及びメチルピロリドン又はそれらの混合物から成る群から選択され、気体は不活性気体である請求項8記載の方法。

【請求項10】 気体物質が、液体と相溶性を有し、該液体と混合した場合に該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じる気体を含んで成る請求項1記載の方法。

【請求項11】 液体が、エッチング液、清浄化液および濡き液の群の中の1つである請求項1記載の方法。

【請求項12】 液体が希薄な水溶液である請求項1記載の方法。

【請求項13】 清浄化液が、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ および $\text{H}_2\text{O}$ の混合物；又は $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ および $\text{H}_2\text{O}$ の混合物；又は $\text{HCl}$ ；又は $\text{O}_3$ を含んで成る混合物を含んで成る請求項11記載の方法。

【請求項14】 濡き液が、 $\text{H}_2\text{O}$ を含むものであるか、又は $\text{pH}2\sim6$ を有する $\text{H}_2\text{O}$ と酸との混合物を含むものである請求項11記載の方法。

【請求項15】 液体および気体物質を実質的に同時に供給する請求項1記載の方法。

【請求項16】 少なくとも1つの基材の第1の表面及び第2の表面から液体を除去する方法であって、基材を回転運動に付する工程；基材の第1の表面の少なくとも一部及び第2の表面の少なくとも一部に液体を供給する工程；並びに該液体を供給する間に、該液体と少なくとも部分的に相溶性を有しており、該液体と混合した場合に該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じる気体物質を、基材の第1の表面及び第2の表面に供給する工程を含んで成る方法。

【請求項17】 第1の表面が基材の上面であり、第2の表面が基材の下面である請求項16記載の方法。

【請求項18】 少なくとも1つの基材の少なくとも1つの表面から液体を除去する装置であって、回転運動に付することができ、基材を着脱可能のように保持する基材ホルダー；基材の表面の少なくとも一部に液体を適用する少なくとも1つの液体供給システム；並びに基材の表面に気体物質を適用する少なくとも1つの気体物質供給システムを有して成り、気体物質供給システムおよび液体供給システムは、気体物質が液体よりも基材ホルダーの回転運動の中心により近い位置に適用されるように位置する装置。

【請求項19】 液体が表面へ跳ね返ることを防止するように構成されており、基材ホルダーがその内部に配置されるチャンバーをさらに有して成る請求項18記載の装置。

【請求項20】 気体物質供給システムが気体物質を基材の表面に供給する少なくとも1つのノズルを有しており、液体供給システムが基材の表面の対応部分に液体を適用する少なくとも1つのノズルを有しており、気体物質を液体よりも基材ホルダーの回転運動の中心により近い位置に適用するようにこれらのノズルが配されている請求項18記載の装置。

【請求項21】 ノズルがアームに取り付けられており、アームが基材ホルダーに対して移動可能となっている請求項18記載の装置。

【請求項22】 少なくとも1つの基材の第1の表面及び第2の表面から液体を除去する装置であって、回転運動に付することができ、基材を着脱可能のように保持する基材ホルダー；第1の液体供給システムが基材の第1の表面の少なくとも一部に液体を適用し、第2の液体供給システムが基材の第2の表面の少なくとも一部に液体を適用する、第1及び第2の液体供給システム；並びに第1の気体物質供給システムが基材の第1の表面に気体物質を適用し、第2の気体物質供給システムが基材の第2の表面に気体物質を適用する、第1及び第2の気体物

質供給システムを有して成り、第1の気体物質供給システム及び第1の液体供給システムは、気体物質を液体よりも基材ホルダーの回転運動の中心により近い位置に適用するように配されており、第2の気体物質供給システム及び第2の液体供給システムは、気体物質を液体よりも基材ホルダーの回転運動の中心により近い位置に適用するように配されている装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、回転する基材（又は基板）から液体を除去する方法および装置に関する。この液体は、湿式エッチング液または清浄化液等の種々の湿式処理液であってよい。濯ぎ液であってもよい。本発明は、集積回路または液晶ディスプレイの製造工程においてしばしば用いられる種々の湿式処理工程に適用することができる。

【0002】

【従来の技術】基材からの完全および充分な液体除去は、例えば集積回路の製造工程において、何回も繰り返される工程である。そのような工程は、湿式エッチング工程または湿式清浄化工程または湿式濯ぎ工程、あるいは製造工程において、基材が液体中で処理されたり、または液体で処理されたり、または液体中に浸漬されたりして用いられる他の工程の後に行われ得る。そのような基材は、半導体ウエハー若しくはその一部、またはガラススライス（薄片化したもの）、または絶縁部若しくはは導電材料の他のスライスであってもよい。

【0003】集積回路の製造は、複数の基材のバッチ処理から、各基材を個々に処理する方向に向かいつつある。IC製造の現在の技術において、例えば、インプラ

ンテーション(implantation)工程、薄膜堆積(deposition)工程等の大部分の処理工程が、既に単一基材方式（基材を個々に処理する方式）で行われている。一方、清浄化工程およびその後の液体除去工程等の湿式処理工程は、適切な代替方法がないために、一般にバッチ方式で行われている。従って、バッチ方式で行われる湿式処理工程と、単一基材方式で行われる他の処理工程との間に、個々の各基材に関して待ち時間の差が生じる。そのような時間の変動は、プロセス制御にとって望ましいものではない。さらに、これらのバッチ方式と単一基材方式とが混在する処理は、サイクル時間を増加させることになり、これも望ましいことではない。従って、競争できる単一基材湿式処理工程の開発に一般に関心が持たれている。特に、単一ウエハー湿式処理に関する大きな問題の1つは、基材の両面から液体を除去する方法である。そのような方法に関して満たすべき2つの主要要件がある。1つは、方法を十分に速く行うべきことである。製造ラインの現状において、装置の重複を避けるために、基材は一般に2〜3分毎に処理されるということが知られており、処理工程および液体除去工程をほぼそのよう

な時間フレーム内で終了される必要がある。もう1つの要件は、好ましい基材の配向に関するものである。現状において、処理装置および移送手段または装置は、基材を水平配置にて（水平な状態で）取り扱うように開発されている。従って、基材の追加的取扱いを避けるために、水平に配置された基材を用いて湿式処理工程を行うことが望ましい。

【0004】欧州特許第EP0385536 B1号において、基材を液体からゆっくり引き出すことによって、液体中での処理後に基材を乾燥する方法が開示されている。しかし、マランゴニ(Marangoni)原理に基づくこの既知の方法では、欧州特許第EP0385536

B1号の図1〜6に示されているように、基材を直立した状態で、即ち基材の表面が液体浴の表面に対してほぼ垂直な状態で、液体から引き出されることを必要としている。このような取扱いは、装置および移送手段が水平に配置された基材を取り扱うように開発されている大部分の他の処理工程と適合しない。米国特許第5271774号には、水平に配置された基材を取り扱うことができる回転乾燥法が開示されている。実際に、回転運動によっていくつかの小さい液体の島が形成され、基材から除去される。そのような回転乾燥法は、基材表面に、特に親水性領域と疎水性領域とが混在する表面に、乾燥キズ(drying marks)としばしば称される望ましくない残渣を残すことが知られている。

【0005】米国特許第5660642号には、表面張力を低下させる蒸気と共に、濯ぎ水を適用することによって、基材表面に存在する液膜を除去できることが開示されている。この方法の問題点は、特に、液体の厳密な性質に関係なく、液体除去工程の間、常に濯ぎ水が供給されることである。さらに、表面張力低下蒸気は、例えば自然蒸発によって受動的に適用されるので、局部的に、例えば移動領域において、蒸気供給の良好かつ充分な制御、または蒸気管理を困難にする。さらに、米国特許第5660642号は、水平に配置された基材の両面、即ち上表面および下表面から、種々の方法で実質的に同時に液体皮膜を除去する方法について開示していない。また、米国特許第5660642号は、水平に配置された基材の上表面から液体を効率的に除去する方法についても開示していない。

【課題を解決するための手段】

【0006】本発明は1つの要旨において、基材の表面の少なくとも一部に液体を供給する工程；該液体と少なくとも部分的に相溶性を有し、該液体と混合した場合に該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じる気体物質を、基材の表面に供給する工程；および該基材を回転運動に付する工程を含んで成る、少なくとも1つの基材の少なくとも1つの表面から液体を除去する方法を開示する。そのような気体物質は、該液体と相溶性を有しており、該液体と混合した場合に、該液体の

表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じるような気化した物質（気体物質）を含むものであってもよい。そのような気体物質は、該液体と少なくとも部分的に相溶性を有し、該液体と混合した場合に該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じる気体を含むものであってもよい。該気体物質は、気体、例えば、ヘリウム、アルゴンまたは窒素等と、気体物質との混合物を含むものであってもよく、その混合物は、少なくとも部分的に、該液体と少なくとも部分的に相溶性を有し、該液体と混合した場合に該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じるものである。特に、該液体および該気体物質を基材の表面に供給することによって、液体と気体物質との間に少なくとも局部的に、明確に規定された境界（即ち、いわゆる液体-蒸気境界）が形成される。

【0007】本発明の1つの態様においては、基材上において液体-蒸気境界を誘導するような速度にて回転運動を行う。この境界は湾曲した境界であることが好ましい。その形態は、液体が湾曲した境界の外側に位置するように、即ち、液体-蒸気境界の液体側に保持されるような形態である。本発明の1つの態様では、基材がそれ自身の軸のまわりで回転することができる。別法として、該基材を回転速度に付することもでき、その場合は基材はそれ自身の中心のまわりで回転しない。

【0008】本発明のもう1つの態様においては、基材を回転運動に付する工程；基材の表面の少なくとも一部に液体を供給する工程；および該液体を供給する間に、該液体と相溶性を有しており、該液体と混合した場合に、該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じる気体物質を基材の表面に供給する工程を含んで成る、少なくとも1つの基材の少なくとも1つの表面から液体を除去する方法を開示する。特に、基材の表面の少なくとも一部に、新たな液体が連続的に吹き付けられる。例えば親水性表面の場合は、液体-蒸気境界の液体側の表面全体を、液体の連続皮膜で覆うことができる。回転運動の速度は、ウェハーの少なくとも1つの面に吹き付けられる液体の流れが、遠心力によって外側に運ばれるように選択される。さらに、該気体物質は、該液体と混合した場合に、該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じる。結果として生じる該液体の表面張力の低下によって、該液体は基材の縁部方向への移動を促進される。その後の表面は清浄化され乾燥される。この乾燥作用は、少なくとも回転速度とMarangoni効果との組み合わせによって得られると考えられる。Marangoni効果によれば、その物質は、液体メニスカス(liquid meniscus)において、液体の方向に向かってその濃度が低下するように液体と混合される。濃度におけるこの勾配は、液膜の方向に液膜に作用する追加的な力を作用させ、その結果良好な乾燥性能が得られる。

【0009】液体は、例えば、湿式エッチング工程また

は清浄化工程または濯ぎ工程等の適用される湿式処理工程に応じて選択される。乾燥工程を開始するには、基材の少なくとも1つの表面に、該液体に加えて、該液体の表面張力を低下させる気体物質も吹き付ける。特に、例えば移動可能であることが好ましい少なくとも1つのノズルを用いて、加圧した気体物質を積極的に供給する。別法として、移動可能なノズルの代わりに、少なくとも静置した導入口を用いて、基材の表面に気体物質を、好ましくは積極的に供給することもできる。表面張力を低下させる気体物質は、イソプロピルアルコール(IPA)であってもよいし、該液体と相溶性を有し、該液体単独の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を該液体と形成する他の気体物質を使用することもできる。特に、該気体物質は、一般に20℃～100℃の範囲の温度にて加熱することができる。

【0010】本発明のもう1つの態様において、結局は、液体除去工程の前に、エッチング液、清浄化液、若しくは濯ぎ液、または一連のそのような液体を、回転する基材の表面全体に適用することができる。パラメータを最適化することによって、液膜が表面を完全に覆うようにすることができる。液体は、回転運動によって表面を縁部に向かって迅速に運ばれ、従って、比較的短いキャリーオーバー遷移が可能となり、従って、比較的短い濯ぎ時間も可能となる。そのような連続的に交替する液体流を用いることによって、表面における望ましくない液体-気体界面の通過が排除される。本発明の液体除去方法は、表面張力を低下させる気体物質を液体と共に供給することによって、少なくとも1つの湿式処理工程の各シーケンスに適用できる。従って、乾燥は、適用に適していれば、処理液に直接適用することができる。提案される乾燥法は非常に迅速であることが見出されているので、表面のプロセス不均一性を非常に低く維持することができる。

【0011】本発明のもう1つの態様においては、本発明の液体除去方法に、他の力を組み合わせることができる。特に、除去工程の間に適用される液体を攪拌するために、他の力としてメガソニックエネルギー(megasonic energy)を使用することによって、該液体除去工程中に適用される液体を攪拌し、該液体除去工程の清浄化性能を向上させることができる。そのようにすることによって、粒状物の減少を促進することができる。あるいは、表面に回転清浄化パッドを接触させることも、そのような他の力の例である。

【0012】本発明のもう1つの要旨においては、基材を着脱可能なように保持し、回転運動に付することができる基材ホルダー；基材の表面の少なくとも一部に液体を適用する液体供給システム；基材の表面に気体物質を適用する気体物質供給システム；を有して成る、少なくとも1つの基材の少なくとも1つの表面から液体を除去する装置を開示する。該気体物質供給システムおよび該

液体供給システムは、該気体物質が該液体よりも該基材ホルダーの回転運動の中心により近い位置に適用されるように配することが好ましい。特に、該液体供給システムは、該基材ホルダーに対して移動可能である。

【0013】本発明の1つの態様において、装置が、内部に基材ホルダーが配置される、好ましくは加圧可能なチャンバーをさらに有して成る。このチャンバーは、表面から除去される液体の表面への跳ね返りを防止するように構成される。例えば、傾斜した壁部を有するチャンバーを使用してもよい。特に、基材ホルダーは、該チャンバー中において水平に配置することができる。そのような場合、本発明の方法によって除去される液体の跳ね返りを防止するために、該壁部と水平に配置された基材ホルダーとのなす角度が90度より小さくなるように、該チャンバーの垂直壁部を配向させることが好ましい。

【0014】本発明のもう1つの態様においては、装置は、メガソニックエネルギー発生器および表面において供給される液体を介して基材の表面にメガソニックエネルギーを伝達する伝送器（トランスミッター）をさらに有して成る。

【0015】本発明のもう1つの態様において、気体物質供給システムは、基材の表面に気体物質を適用するための少なくとも1つのノズルを有していてよく、および液体供給システムは基材の表面に液体を適用するための少なくとも1つのノズルを有していてよく、それらのノズルは、気体物質が液体よりも基材ホルダーの回転運動の中心により近い位置に積極的に適用されるように配置される。特に、第1のノズルは気体物質供給システムの一部であり、第2のノズルは液体供給システムの一部である第1及び第2の接近したノズルの間に位置させて、明確に規定された液体-蒸気境界を、少なくとも局部的に、形成することができる。さらに、本発明の装置によれば、ノズルをアームに取り付けて、ノズルがアーム上で移動可能となるようにすることもでき、および/またはアームが基材ホルダーに対して移動可能となるようにすることもできる。

【0016】本発明のもう1つの態様においては、気体物質供給システムは基材の表面に気体物質を適用するための少なくとも1つの静置導入口を有して成り、液体供給システムは基材の表面に液体を適用するための少なくとも1つのノズルを有して成る。特に、回転中心から最も近い半径方向の距離の位置に配される液体供給ノズルと、回転中心との間に少なくとも局部的に、明確に規定された液体-蒸気境界を生じさせて位置させることができる。さらに、本発明の装置によれば、液体ノズルをアームに取り付けることができ、ノズルがアーム上で移動可能とすることができ、および/またはアームが基材に対して移動可能とすることもできる。

【0017】発明の詳細な説明本発明の図面に関連して、本発明を以下更に詳細に説明する。いくつかの実

態様を開示する。当業者は、本発明を実施する種々の他の同等な実施態様または他の方法を考え得るであろうが、本発明の精神及び範囲は特許請求の範囲によって規定されるものであることは明らかである。

【0018】本発明は1つの要旨において、基材の表面の少なくとも一部に液体を供給する工程；該液体と少なくとも部分的に相溶性を有し、該液体と混合した場合に該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じる気体物質を、基材の表面に供給する工程；および該基材を回転運動に付する工程を含んで成る、少なくとも1つの基材の少なくとも1つの表面から液体を除去する方法を開示する。そのような気体物質は、該液体と相溶性を有しており、該液体と混合した場合に、該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じるような気化した物質を含むものであってもよい。気化物質は、元素若しくは化合物若しくは元素の混合物の微細に分散された液体粒子のミスト、又は蒸気として定義される。蒸気は、元素または化合物または元素の混合物が所定の温度および圧力条件において、液相または固相である場合に、元素または化合物または元素の混合物が気相として存在することとして定義される。従って、蒸気は、ある環境中において、元素の固相または液相と共存することができる。蒸気は、元素または化合物または元素の混合物の特定の気相としての存在である。そのような気体物質は、該液体と少なくとも部分的に相溶性を有し、該液体と混合した場合に該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じる気体を含むものであってもよい。該気体物質は、気体、例えば、ヘリウム、アルゴンまたは窒素等と、気体物質との混合物を含むものであってもよく、その混合物は、少なくとも部分的に、該液体と少なくとも部分的に相溶性を有し、該液体と混合した場合に該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じるものである。特に、該液体および該気体物質を基材の表面に供給することによって、液体と気体物質との間に少なくとも局部的に、明確に規定された境界（即ち、いわゆる液体-蒸気境界）が形成される。境界は、後の回転の間に再湿潤化されない表面の少なくとも一部において該境界が連続的であるような、即ちその部分が回転の間の境界の横方向への動きによって決められるようなものである必要がある。本発明の方法によれば、そのような回転運動は基材上に液体-蒸気境界を導くような速度において行われる。その形態は、液体が液体-蒸気境界の液体側に保持されるような形態である。

【0019】本発明のこの方法によれば、少なくとも1つの基材の、少なくとも1つの表面、好ましくは、両側の表面、即ち上表面および下表面に同時に、新たな液体が連続的に吹き付けられる。液体-蒸気境界の液体側の表面全体を液膜によって覆うことができる。回転運動の速度は、ウェハーの表面に吹き付けられる液体の流れ

が、遠心力によって外側に運ばれるように選択される。回転速度、液体供給の流れ、および液体が表面に到達する向きおよび速度を最適化して、明確で安定な液体-蒸気境界を有する液膜を生じさせることができ、および、液膜の厚みを、重力による底面側の液体の過度の損失を防止するのに十分な薄さに維持することができる。さらに、該気体物質は、該液体と混合すると、該液体の表面張力の低下を生じ、それによって液体の基材の縁部への移動が促進される。その後の表面は清浄化され乾燥される。この乾燥作用は、少なくともMarangoni効果という1つの力との組み合わせによって得られると考えられる。このもう1つの力は、回転運動、または例えば振動運動、によって導入される力であることが好ましい。Marangoni効果によると、液体メニスカスにおいて、液体の方向に向かってその濃度が低下するように該物質が液体と混合される。濃度におけるこの勾配は、液膜の方向に向かって液膜に作用する追加的な力を生じさせ、その結果、良好な乾燥性能が得られる。特に、回転運動の中心は、基材の中心と一致していてもよく、従って、基材はそれ自身の中心のまわりで回転する。この場合、一般に1秒間に2~20回転の速度で回転する基材の表面に液体が吹き付けられる場合に、湾曲した形状の液体-蒸気境界が形成されるが、本発明がそれに限定されるわけではない。この湾曲した境界の外側の表面全体を液膜によって覆うことができる。特に、親水性基材を用いる場合、この湾曲した境界の表面全体が連続する液膜で覆われる。しかし、特に、液体について大きな接触角を有する基材において、および液体の不十分な流れが適用される場合に、より複雑な他の形状の境界を形成することもある。そのような複雑な形状の境界であっても、液体を除去するのを促進する。

【0020】液体は、適用される湿式処理工程に応じて選択される：エッチング工程に関しては、例えば、HFを含んで成る希薄水溶液を使用することができ、清浄化工程に関しては、例えば、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ および $\text{H}_2\text{O}$ の混合物、若しくは $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ および $\text{H}_2\text{O}$ の混合物、若しくは希 $\text{HCl}$ 、または $\text{O}_3$ を含んで成る混合物を使用することができ、濯ぎ工程に関しては、濯ぎ液が、 $\text{H}_2\text{O}$ 又は $\text{pH}2\sim6$ を有することが好ましい $\text{H}_2\text{O}$ と酸との混合物を含むものであってよい。その酸は、好ましくは、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ から成る群の1つであってよい。除去工程を開始するには、基材の少なくとも1つの表面に、該液体に加えて気体物質も吹き付ける。該気体物質は、例えば、イソプロピルアルコール（IPA）、ジアセトン、エチルアセテート、エチレングリコール、メチルピロリドン、または気化した場合に、該液体と相溶性を有し、該液体と混合されると該液体の表面張力よりも低い表面張力を有する混合物を生じるような上述した物質の1つの混合物等の物質を含むものであってよ

い。

【0021】液体および表面張力低下物質の蒸気の両方を、少なくとも1つの基材の少なくとも1つの表面に適用することができるいくつかの実施方法がある。実施方法は、まず回転運動の中心またはその非常に近くに気体物質が供給され、一方、液体は、中心から外れているが気体物質供給部の近くに供給されるようなものであることが好ましい。液体を、該中心部からより遠くに追加的に供給することもできる。そうすることによって、基材の表面に、最初は中心部に位置して液体-蒸気境界が形成される。次に、回転運動並びに気体物質および液体供給システムの動作によって、この境界は中心部から縁部に向かって外側へゆっくり誘導され、それによって基材の表面から液体または該液体の溶液が除去される。明確に規定される液体-蒸気境界は、少なくとも局部的に、最適な効率を得るために有用である。本発明の方法は、水平に配置された基材の取り扱いに充分に適しており、集積回路製造の他の大部分の処理工程における基材取り扱いに適合する確実で信頼できる方法である。さらに、本発明によれば、液体-蒸気境界の液体は連続的に供給されるので、良好な乾燥性能に加えて、より優れた清浄化性能も同時に得られる。液体が表面張力を低下させる気体物質と相溶性を有するものである限り、液体、即ち湿式処理液、例えば、清浄化液または濯ぎ液または湿式エッチング液等の正確な性質に関係なく、より優れた清浄化性能が得られる。特に、該液体は、希薄水溶液であってもよい。さらに、必要とされる液体の量は、従来の処理浴またはタンクと比較して、実質的に少なくてもよい。

【0022】本発明の1つの方法では、初めに液体を基材の表面における回転運動の中心部または中心部の非常に近いところに供給し、一方、気体物質は供給しないようにすることができる。次に、液体供給部が該中心部から僅かに離れたところに移動し、気体物質が該中心部に供給される。

【0023】さらに本発明の方法によれば、初めに液体を基材の表面における回転運動の中心部または中心部の非常に近いところに供給し、一方、実質的に同時に、気体物質を液体供給部の近くに供給することもできる。次に、液体供給部を中心部から僅かに離れたところへ移動させ、一方、気体物質供給部を中心に移動させる。液体-蒸気境界が形成されると、少なくとも局部的に、液体供給部および気体物質供給部の両方が、液体-蒸気境界を外側へ誘導するように移動させる。

【0024】本発明のもう1つの態様において、回転運動の中心を基材の中心と一致させる、即ち、基材をそれ自身の中心のまわりで回転させる。次に、気体物質供給システム、例えばノズルを、回転運動の中心、即ち基材の中心へ移動させ、加圧した気体物質を中心部に積極的に供給し、一方、液体を中心部から僅かに離れたところ

に供給する。液体を該中心部からより遠くに供給することもできる。そうすることによって、基材の表面に、最初は中心部に位置して液体-蒸気境界が形成される。次に、回転運動ならびに気体物質および液体供給システムの動作によって、この境界は中心部から基材の表面の縁部へ向かってゆっくり外側に案内され、それによって液体または該液体の溶液が基材の表面から除去される。

【0025】本発明のもう1つの態様においては、本発明の液体除去方法の清浄化性能を向上させるために、液体、特に液体-蒸気境界に近い部分の液体に、追加的な力を及ぼすことができる。特に、該液体を、メガソニックエネルギーを用いて攪拌することができる。このメガソニックエネルギーは、発生器によって局部的に発生させ、液体に伝達することができる。特に、そのような発生器を液体供給システムに組み込むことができ、メガソニックエネルギーを液体に直接伝達することができる。次に、このメガソニックエネルギーは液体を介して基材の表面に伝達される。1つの実施形態では、メガソニック液体ノズルまたはジェットが用いられる。このメガソニック液体ノズルは、液体ノズルおよび発生器を有する。このメガソニック液体ノズルによって表面に供給される液体は該発生器によって攪拌される。メガソニック液体ノズルと表面との間には連続する流れが存在するので、メガソニックエネルギーは液体を介して表面に伝達され、それによって液体の清浄化性能が向上する。このメガソニック液体ノズルは、気体物質供給ノズルと共にアームに取り付けることができる。他の実施形態においては、メガソニックアームを使用することができる。このメガソニックアームは、メガソニック発生器および液体供給システムを有する。特に、該メガソニック発生器は、変換器および伝送器を含んで成る。この伝送器は、円筒形を有し、該アームに沿って延在するものが好ましい。メガソニックアームは、基材の表面上に、好ましくは該表面に接近して延びている。液体を、基材の表面に供給することができる。液体は表面とアームとの間に閉じこめられる。従って、この場合も、メガソニックエネルギーを伝送器によって液体に伝達し、続いて該液体を介して基材の表面に伝達することができる。本発明の液体除去方法の間に毛管効果を最大にするために、アームと基材表面との距離が約0.5mmまたはそれ以下とすることが好ましいが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0026】本発明のもう1つの要旨においては、基材を着脱可能なように保持し、回転運動に付することができる基材ホルダー；基材の表面の少なくとも一部に液体を適用する液体供給システム；基材の表面に気体物質を適用する気体物質供給システム；を有して成る、少なくとも1つの基材の少なくとも1つの表面から液体を除去する装置を開示する。該気体物質供給システムおよび該液体供給システムは、該気体物質が該液体よりも該基材

ホルダーの回転運動の中心により近い位置に適用されるように配することが好ましい。特に、該液体供給システムは、該基材ホルダーに対して移動可能である。

【0027】本発明の態様の1つにおいて、図1に示すように、基材(2)は回転する基材ホルダー(1)の上に配置される。該基材は、少なくとも1つのチャンパーを有する装置のチャンパー内に配置することができる。基材ホルダーおよびその上の基材は、一般に1秒間に2~20回転またはそれ以上の速度で回転する。基材の中心部と縁部との間で誘導する可動アーム(3)が、基材の上面側上方に延びている。最初に、このアームの一端を、回転運動の中心、即ち基材の中心の近くに配置する。アームは、少なくとも2つの供給システムを有して成り、第1の供給システムは表面張力を低下させる気体物質を基材に供給する手段(4)を有して成り、第2の供給システムは液体を基材に供給する手段(5)を有して成る。第1の供給システムは、初めに基材の中心にまたはその近くに配置されて、基材に気体物質を吹き付ける少なくとも1つのノズルをさらに有する。第2の供給システムは、気体物質を吹き付ける該ノズルより外側に配置されて、基材に液体を吹き付ける少なくとも1つのノズルをさらに有して成る。あるいは、固定したノズルを有する可動式アームの代わりに、固定アーム上の可動式ノズルを使用することもできる。基材の各部分が効率的に乾燥されるように、アーム、即ちノズルが移動する移行速度 $v$ を、基材の回転(角)速度 $\omega$ に適合させることができる。 $\Delta r$ が、1回転の間で液体-蒸気境界が半径方向に延びる半径方向の距離である移行距離であると仮定すれば、回転速度は、次式のように選択することができる：

$$\Delta r = (2\pi v) / \omega$$

例えば、1回転当たりの移行距離 $\Delta r$ が1mmであり、および移行速度 $v$ が1mm/秒であると仮定するならば、回転速度は1回転/秒である。

【0028】試験において、ノズルの中心線が表面に5mmのオーダーの半径の差を有する同心円を描くように、ノズルを配置する。そうすることによって、基材の上面側において、最初は基材の中心に配置される湾曲従って液体-蒸気境界が形成される。次に、アーム(3)を基材の中心部から縁部へ移動させることによって、この境界がゆっくり外側に誘導され、それによって基材の上面から液体または該液体の溶液が除去される。液体-蒸気境界は、表面張力を低下させる気体物質を供給するノズルと、液体を吹き付ける最も近いノズルとの間に位置する。この方法を用いると、非常に低濃度の表面張力を低下させる気体物質と共に新鮮な液体が、液体-蒸気境界において供給され、それによって液体の除去が最大となる(Marangoni力が最大となる)。図1においては、気体物質が基材上に垂直に、即ち90度の角度にて吹き付けられ、および液体も基材上に吹き付けられるように、

ノズル(6)が配置されている。少なくとも局部的に明確な安定した湾曲境界が得られ、特に親水性基材が用いられる場合には、境界の外側において基材の表面全体が湿润状態に維持されるように、液体の吹き付けを行うことができる。これは、液体ノズルの配向、およびノズルから出る液体の速度の最適化に関係する。液体の跳ね返りを制限するために、ノズルから出るときの液体の速度ベクトル(図3b)の(13))と、液体流が衝突する点(30)における回転表面の速度ベクトル(図3b)の(14))との間の角度(32)を小さく維持することができる。最終的に、液体ノズルを、僅かに外向きに、例えば一般に0度~5度の角度(図3の(33))で外向きに配することもできる。表面との接触において小さい接触角を有する液体を除去するには、液体を供給するノズルは1つだけあれば十分であることが見出されている。より大きい接触角の場合は、乾燥境界の外側に湿った基材表面を維持するために、液体を吹き付ける追加のノズルを回転中心(31)から同等かまたはより大きい距離で取り付けることができる。さらに液体の消費を制限するために、追加のノズルが基材の縁部に移動したときに、追加のノズルを止めることができる。乾燥部が、基材の中心部から縁部へ向かって進むと共に、流れおよび回転速度を漸次調節することが有用である。

【0029】一例として、本発明のこの態様によって、基材の上面から液体を除去する装置を用いて実験を行う。特に、装置の気体物質供給システムは、1つのノズルを有しており、該装置の液体供給システムも1つのノズルを有している。ノズルはアームに取り付けられ、アームは基材に対して移動可能である。実験に用いられる基材は、上面側に酸化皮膜層を有する直径150nmのシリコンウェハである。この酸化物層の厚さは1.1μmである。ウェハは、メカノケミカル研磨によって研磨される。この処理の後で残っている酸化物層の厚さは700nmである。その後直ぐに、ウェハを水容器に入れる。

【0030】第1の試験では、ウェハの上面から水を除去するために、従来の方法を用いる。ウェハを、基材ホルダーの上に配置し、600回転/分の速度で40秒間回転させ、その間に、表面張力を低下させる気体物質、即ち、気化したイソプロピルアルコール(IPA)と窒素との混合物のみを供給する。実験は10000等級クリーンルーム領域で行われる。この除去処理の後、汚染粒子の数の尺度であるライト・ポイント・デフェクト(light point defect(LPD))をTencor Surfscan 6400を用いて測定する。0.2~0.3μmの直径のポリスチレンテックス球等価物(PSLSE)で測定される1つのウェハについてのLPD数は309であり、標準偏差は113である。これらの数値は、この第1の実験によって同様の処理に付した2つの異なるウェハに関するLPD測定値の平均値である。

【0031】第2の試験では、本発明の態様による方法を用いて、ウェハの上面から水を除去する。ウェハを基材ホルダーの上に配置し、15秒または25秒間、600回転/分の速度の回転運動に付している。加圧した表面張力を低下させる気体物質、即ち、気化イソプロピルアルコール(IPA)および窒素の混合物を、第1のノズルによって積極的に供給し、一方、液体、即ち新鮮な水を、第2のノズルによって積極的に供給する。ノズルを有するアームを、5mm/秒または3mm/秒の半径方向速度で、中心から縁部に移動させる。この実験は、クリーンルーム領域外で行う。この除去処理の後、汚染粒子の数の尺度であるライト・ポイント・デフェクト(LPD)をSurfscan 6400を用いて測定する。0.2~0.3μmのPSLSE直径で測定される1つのウェハについてのLPD数は14であり、標準偏差は5である。これらの数値は、6つの異なるウェハに関するLPD測定値の平均値であり、第2の実験によって、そのうちの3つのウェハを同じ処理に、即ち5mm/秒の半径方向速度での処理に付し、他の3つのウェハも同じ処理、即ち3mm/秒の半径方向速度での処理に付している。LPD測定値から、本発明の方法が、特に粒子に関して、優れた清浄化および乾燥性能を有することが明らかである。

【0032】図2に示す本発明の態様においては、基材の直径より大きい内径を有する環状の基材ホルダー(11)に、基材(2)を固定することができる。固定は、最小の接触表面にて行う。基材を含む基材ホルダーまたは基材のみに回転力を伝える少なくとも2つの回転手段(12)の間に、基材ホルダーまたは基材自体を配する。基材を含む基材ホルダーまたは基材のみを、少なくとも1つのチャンバーを有して成る装置のチャンバー内に配置する。基材は、一般に2~40回転/秒、または1~100回転/秒、または10~60回転/秒の速度で回転させる。基材の中心から縁部の間に、別々にまたは同時に誘導することができる2つの可動式アーム(3)を、基材の上面の上方および下面の下方に延在させる。初めに、各アームの一端を基材の中心の近くに位置させる。各アームは、少なくとも2つの供給システムを有しており、第1の供給システムは基材に表面張力を低下させる気体物質を供給する手段(4)を有しており、第2の供給システムは基材に液体を供給する手段(5)を有している。第1の供給システムは、基材の中心近くに配置され、基材に気体物質を吹き付ける少なくとも1つのノズルをさらに有している。第2の供給システムは、気体物質を吹き付けるノズルより外側に配置され、基材に液体を吹き付ける少なくとも1つのノズルをさらに有している。そうすることによって、基材の上面側および下面側の両方において、基材の中心部に位置して液体-蒸気境界が形成される。次に、この境界が、基材の中心部から縁部に向かってアーム(3)を移動させ

ることによってゆっくり外側に誘導され、それによって液体または該液体の溶液が基材の表面から除去される。液体の跳ね返りを制限するために、ノズルから出るときの液体の速度ベクトル(図3(13))と、液体流が衝突する点における回転する面の速度ベクトル(図3(14))との間の角度を小さく保つことができる。

【0033】この回転システムを形成する他の方法が図4に示されている。この場合、下面側において、アーム(18)と、そのアーム(18)に取り付けられたノズルのバー(19)の組が、中心シャフト(15)の上に取り付けられている。この中心シャフトのまわりを、中空シャフト(16)が回転する。この中空シャフトの上に、基材の固定手段(17)が取り付けられている。基材の半径を移動するアームの組は、少なくとも第1のアームおよび第2のアームを有して成り、例えばヒトの腕のようにコンパクトにすることができる。第1のアームは、該中心シャフトに連結されて、基材ホルダーの回転中心を通り、基材ホルダーに直交する第1の軸のまわりを回転する。第2のアームは第1のアームに平行であるがそれと位置をずらしてあり、第1のアームおよび第2のアームは接合部において回転可能のように連結されて、第1の軸に平行な軸のまわりを回転する。上面におけるアームの組も同様にすることができるが、上面側には回転ギヤは必要でない。

【0034】本発明の実施態様において(図5)、液体供給システム(3)はカップ形状のノズル(51)を有して成り、該ノズルは回転する基材(2)の上方に誘導することができ、基材の表面のきわめて近くに位置させる。特に、このコップ型ノズルと基材表面との距離は、一般に約0.5mmである。液体、例えば水を、カップによって供給することができる。

【0035】本発明のもう1つの態様において、装置は、メガソニックエネルギーの発生器、および該メガソニックエネルギーを、基材の表面に供給される液体を介して、基材の表面に伝達する伝送器をさらに含む。特に、メガソニック液体ジェットまたはメガソニックアームを使用することができる。

【0036】本発明のもう1つの態様においては、気体物質供給システムは、基材の表面に気体物質を適用するための少なくとも1つの静置流入口を有して成り、液体供給システムは基材の表面に液体を適用するための少なくとも1つのノズルを有して成る。特に、少なくとも局部的に、回転中心と液体供給ノズルとの間に位置し、回転中心から最も短い半径方向距離に位置する、明確に規定された液体-蒸気境界を形成することができる。さらに、本発明の装置によれば、液体ノズルをアームに取り付けることができ、ノズルをアーム上で移動可能にすること、および/またはアームを基材に対して移動可能にすることができる。

【0037】更なる試験において、本発明の方法に従っ

て、6mmのオーダーで半径が異なる同心円を表面上に描くように、ノズルを配置する。150mmのシリコンウエハーの表面に、液体、即ち $\text{H}_2\text{O}$ を吹き付けるように1つのノズルを設ける。液体の流量は約60mL/分である。用いる表面張力低下用気体物質は、気化IPAと窒素ガスとの混合物である。回転速度は、約300回転/分である。これらの条件は、親水性ウエハーに関して、非常に効率的に液体を除去するのに適している。特に疎水性シリコンウエハーに関しては、十分に多い液体供給を行って、ウエハーの外部分を湿潤状態に保つことが重要であることが見出されている。このことを確実にするために、追加のノズルを設けることが好ましい。

【0038】本発明の方法によれば、同じ回転ステーションを使用して、湿式化学処理工程、例えば、湿式エッチング工程、基材の湿式清浄化および濯ぎを行うことができ、または任意のシーケンスでそのような湿式処理工程を行うことができる。本発明の態様において、液体除去工程の開始前、即ち、表面張力を低下させる気体物質を供給する前に、エッチング液、清浄化液または濯ぎ液、あるいはその様な液体を連続シーケンスで、基材の少なくとも1つの表面に適用することができる。例えば、これは、少なくとも1つの液体ノズル(および、最終的には、中心からより遠い追加のノズル)を使用して行うことができる。連続する液膜が表面に存在するように、パラメーターを最適化することができる。回転運動は、表面上で液体を迅速に縁部に移動させ、従って、比較的短いキャリーオーバー遷移が可能となり、従って、比較的短い濯ぎ時間も可能となる。そのような連続的に交替する液体流を用いることによって、表面における液体-気体界面の通過が排除される。本発明の液体除去方法は、表面張力を低下させる気体物質を液体と共に供給することによって、少なくとも1つの湿式処理工程の各シーケンスに適用できる。従って、除去方法は、適用するに有益であれば、処理液に直接適用することができる。提案される除去方法は非常に迅速であることが見出されているので、表面の、即ち中心から縁部または縁部から縁部へのプロセス不均一性を非常に低く維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の1つの態様における、回転する基材の表面の上面側から液体を除去するために用いられる装置の模式図(縦断面図)である。

【図2】 図2において、図2a)は本発明の1つの態様における、回転する基材から液体を除去するために用いられる装置の上面図を模式的に示す図であり、図2b)は2b-2b線における断面図である。

【図3】 図3において、図3a)は本発明の1つの態様において、回転する基材から液体を除去するために用いられる装置の、回転中心(31)と液体衝突点(30)とをむすぶ想像線に垂直であり、液体衝突点(3

0)を通る基材の表面に垂直である。(図2b)のC-D線で示す断面平面を示す基材の上面図である。ノズルから出る液体の速度を表すベクトルは、断面平面(C-D)に存在するか、または(C-D)と小さい角度(33)をなす基材の表面に垂直な平面(3b-3b)に存在しており、従って液体速度ベクトルを僅かに外側に向けることができる。図3b)は、3b-3b線で示す断面図である。

【図4】 図4において、図4a)は、本発明の実施態様による、回転する基材の表面から液体を除去するため 10  
に用いられる装置の模式図、即ち上面図であり、図4b)は、断面図(4b-4b)である。

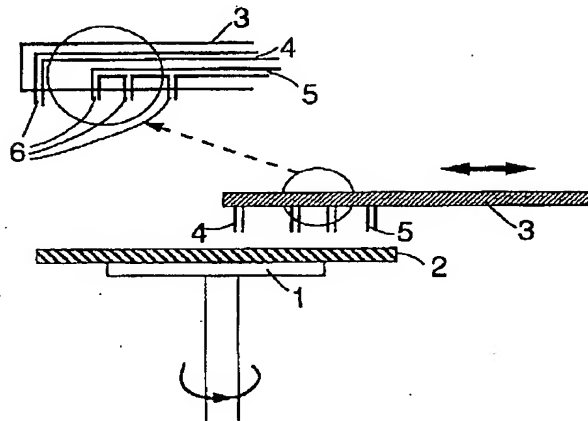
【図5】 図5は、本発明の実施態様による、装置の実\*

\*施の縦断面図である。

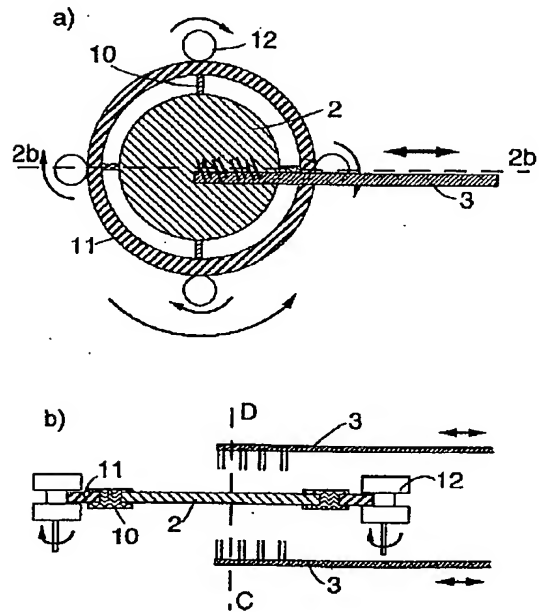
【符号の説明】

- |               |                |
|---------------|----------------|
| 1 基材ホルダー、     | 2 基材、          |
| 3 可動アーム、      | 4 気体物質を供給する手段、 |
| 5 液体を供給する手段、  | 6 ノズル、         |
| 11 基材ホルダー、    | 12 回転手段、       |
| 13 液体の速度ベクトル、 | 14 回転面の速度ベクトル、 |
| 15 中心シャフト、    | 16 中空シャフト、     |
| 17 固定手段、      | 18 アーム、        |
| 19 バー、        | 30 液体衝突点、      |
| 31 回転中心、      | 32 角度、         |
| 33 角度、        | 51 ノズル、        |

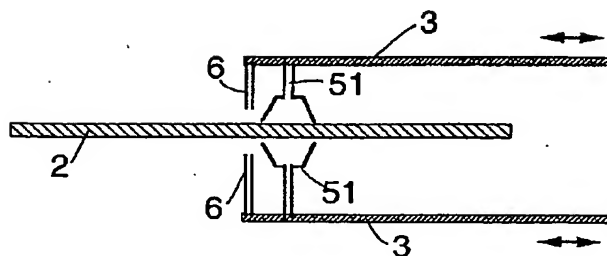
【図1】



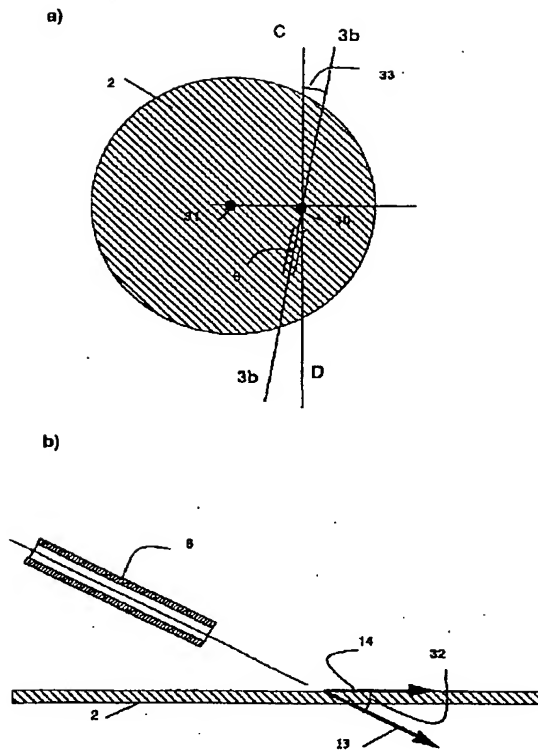
【図2】



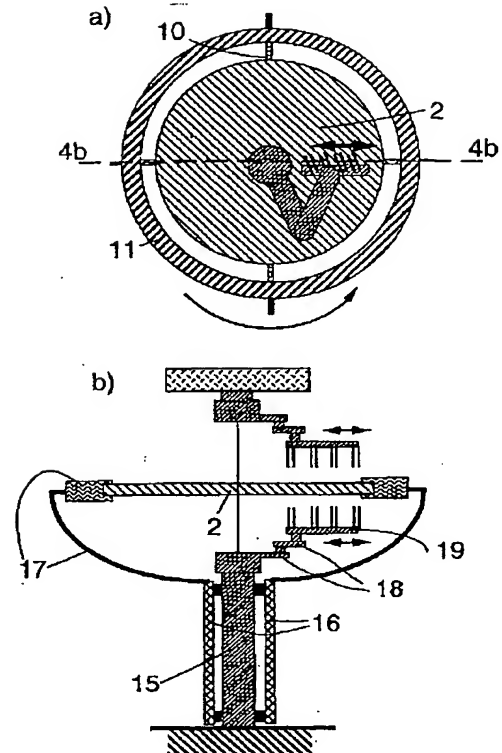
【図5】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/084651  
 (32)優先日 1998年5月6日  
 (33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 マルク・メーリス  
 ベルギー 3140 ケールベルヘン、ドミーン・  
 リーケンスラーン 27 番  
 (72)発明者 マルク・ヘインス  
 ベルギー 3210 リンデン、メレルネスト 14 番

【外国語明細書】

# METHOD AND APPARATUS FOR REMOVING A LIQUID FROM A SURFACE OF A ROTATING SUBSTRATE

## FIELD OF THE INVENTION

5

The present invention is related to an apparatus and a method of removing a liquid from a rotating substrate. This liquid can be any wet processing liquid as e.g. a wet etching liquid or a cleaning liquid. It can also be a rinsing liquid. The invention is applicable for a number of wet processing steps which are frequently used in the  
10 fabrication process of integrated circuits or liquid crystal displays.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

The complete and efficient removal of a liquid from a surface of a substrate is a  
15 multiply repeated step in e.g. the fabrication process of integrated circuits. Such a step can be performed after a wet etching step or a wet cleaning step or a wet rinsing step or any other step used in said fabrication process wherein said substrate is treated or exposed or immersed in a liquid. Said substrate can be a semiconductor wafer or a part thereof or a glass slice or any other slice of an insulating or conductive material.

20

The manufacturing of integrated circuits evolves towards processing of each substrate individually rather than in batches of several substrates. In state of the art IC manufacturing, most processing steps as e.g. implantation steps, deposition steps are already performed in a single substrate mode. On the other hand, wet processing steps  
25 such as e.g. cleaning steps and subsequent liquid removal steps are typically performed in a batch mode because of lack of appropriate alternatives. Therefore, differences in waiting times are created for each individual substrate between a wet processing step, performed in a batch mode and another processing step, performed in a single substrate mode. Such variability is undesirable with regard to process control.  
30 Moreover this mixed batch and single substrate processing increases the cycle time, which is also undesirable. Therefore, there is a general interest in the development of competitive single substrate wet processing steps. Particularly, one of the major challenges regarding single wafer wet processing is a method for removing a liquid from both sides of a substrate. There are two major requirements to be fulfilled for

整理番号 162881

ページ (2)

such a method. At first the method should work sufficiently fast. Knowing that in state of the art production lines a substrate is processed typically every 2 to 3 minutes, ideally, in order to avoid equipment duplication, the process step and the liquid removal step should be completed in about such a time frame. Another requirement is related to the preferred substrate orientation. State of the art processing equipment and transportation tools are developed to handle substrates in a horizontal position. Therefore in order to avoid additional substrate handling it would be desirable to perform the wet processing steps using horizontally positioned substrates.

10 In the European Patent EP 0 385 536 B1, a method is disclosed of drying substrates after treatment in a liquid by pulling said substrate slowly out of said liquid. However, this known method, which is based on the Marangoni principle, requires that the substrates are pulled out of the liquid in an upright position, i.e. a surface of said substrate is about perpendicular to the surface of the liquid bath as can be seen in  
15 figures 1 to 6 of the European Patent EP 0 385 536 B1. This handling is incompatible with the majority of the other process steps where the equipment and transportation tools are developed to handle horizontal positioned substrates.

20 In the United States Patent US 5271774 a spin-drying technique is disclosed which is able to handle horizontal positioned substrates. In fact several small liquid islands are formed being removed from the substrate by a rotary movement. It is known that such a spin-drying technique leaves undesirable residues, often referred to as drying marks, on the substrate surface, particularly on surfaces having mixed hydrophilic and hydrophobic regions.

25 In the United States Patent US 5660642 a liquid removal technique is disclosed wherein a liquid film present on a surface of a substrate can be removed by applying rinsewater together with a surface tension reducing vapor. Particularly, a disadvantage is that regardless of the precise nature of the liquid, during the liquid removal process always rinsewater is supplied. Furthermore, the surface tension reducing vapor is passively applied, e.g. by natural evaporation, which makes it difficult to locally, i.e. at moving zone, have a good and efficient control on the vapor supply or to direct the vapor. Moreover US 5660642 does not disclose how to remove a liquid film substantially simultaneously from two opposite surfaces, i.e. top and bottomside, of a

整理番号 162881

ページ (3)

horizontally positioned substrate. Neither does US 5660642 disclose how to remove efficiently a liquid from the topside of a horizontally positioned substrate.

整理番号 162881

ページ (4)

## SUMMARY OF THE INVENTION

In an aspect of the invention a method of removing a liquid from at least one surface of at least one substrate is disclosed, said method comprising the steps of:

- 5        supplying a liquid on at least a part of said surface of said substrate;  
         supplying a gaseous substance to said surface of said substrate, said gaseous substance being at least partially miscible with said liquid and when mixed with said liquid yielding a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid; and
- 10        subjecting said substrate to a rotary movement. Said gaseous substance can comprise a vaporised substance which is miscible with said liquid and when mixed with said liquid yields a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid. Said gaseous substance can comprise a gas which is miscible with said liquid and when mixed with said liquid yields a mixture having a surface tension being
- 15        lower than that of said liquid. Said gaseous substance can comprise a mixture of a vaporised substance and a gas, like e.g. helium, argon or nitrogen, said mixture being at least partially miscible with said liquid and when mixed with said liquid yielding a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid. Particularly, by supplying said liquid and said gaseous substance on said surface of said substrate, at
- 20        least locally a sharply defined boundary is created between the liquid and the gaseous substance, i.e. a so-called liquid-vapor boundary.

In an embodiment of the invention, said rotary movement is performed at a speed to guide said liquid-vapor boundary over said substrate. Preferably this

25        boundary is a curved boundary. The configuration is such that the liquid is kept at the outside of the curved boundary, i.e. at the liquid side of the liquid-vapor boundary. In an embodiment of the invention the substrate can spin around its own axis. Alternatively said substrate can also be subjected to a rotary movement where said substrate no longer spins around its own centre.

30

In another embodiment of the invention, a method of removing a liquid from at least one surface of at least one substrate is disclosed, comprising the steps of:

- subjecting said substrate to a rotary movement  
         supplying a liquid to at least a part of said surface of said substrate; and

整理番号 162881

ページ (5)

supplying a gaseous substance to said surface of said substrate while supplying said liquid, said gaseous substance being at least partially miscible with said liquid and when mixed with said liquid yielding a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid. Particularly on at least a part of the surface of the substrate, fresh liquid is sprayed continuously. The entire surface at the liquid side of the liquid-vapor boundary can be covered, as e.g. for hydrophilic surfaces, with a continuous film of the liquid. The speed of the rotary movement is chosen such that the flow of said sprayed liquid on at least one side of the wafer is transported outwards due to the centrifugal forces. Moreover, said gaseous substance, when mixed with said liquid yields a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid. The resulting surface tension reduction of said liquid facilitates the movement of said liquid towards an edge of the substrate. The surface left behind is cleaned and dried. It is presumed that this drying action is obtained according to at least the combination of the rotary movement and the Marangoni effect. According to the Marangoni effect said substances will be mixed with the liquid such that in the liquid meniscus, its concentration decreases in the direction of the liquid. This gradient in concentration creates an additional force exerted on the liquid film in the direction of the liquid film resulting in a good drying performance.

The liquid is selected dependent upon the applied wet processing step like e.g. a wet etching step or a cleaning step or a rinsing step. To initiate the drying process, besides said liquid also a gaseous substance reducing the surface tension of said liquid is sprayed on at least one surface of said substrate. Particularly, a pressurized gaseous substance is actively supplied e.g. by using at least one nozzle, said nozzle preferably being movable. Alternatively, instead of a movable nozzle, at least one static inlet can be used for supplying, preferably actively, said gaseous substance on said surface of said substrate. Said surface tension reducing gaseous substance can be isopropyl alcohol (IPA), but also any other gaseous substance which is miscible with said liquid and which will form a mixture with said liquid having a surface tension lower than that of said liquid alone, can be used. Particularly, said gaseous substance may be heated at a temperature typically in the range between 20 and 100 degrees Celsius.

In another embodiment of the invention, eventually prior to the liquid removal step an etching, a cleaning or a rinsing liquid or a sequence of such liquids can be

整理番号 162881

ページ (6)

- supplied to the entire surface of a rotating substrate. The parameters can be optimized such that a liquid film can completely cover a surface. The spinning motion will quickly transport the liquid over the surface towards the edge, thus allowing relatively short carry-over transients and thus also allowing for relatively short rinsing times.
- 5 Using such a continuously switched flow of liquids eliminates the undesirable passage of liquid-gas interfaces over the surface. The liquid removal method of the present invention is applicable for each sequence of at least one wet processing step by supplying a surface tension reducing gaseous substance together with the liquid. The drying can thus be applied directly on the processing liquid if relevant for the
- 10 application. Since the proposed drying technique is found to be very fast, process non-uniformity over the surface can be kept very low.

- In another embodiment of the invention, another force can be combined with the liquid removal process of the present invention. Particularly, by using megasonic
- 15 energy as said other force to agitate the liquid applied during the removal process the cleaning performance of said liquid removal process can be enhanced. Doing so can help in particle reduction. Alternatively also contacting a surface with a rotating cleaning pad is an example of such other force.

- 20 In an aspect of the invention an apparatus for removing a liquid from at least one surface of at least one substrate is disclosed, said apparatus comprising:

a substrate holder which is subjectable to a rotary movement, said substrate being releasably held by said substrate holder;

- 25 a liquid supply system for applying a liquid on at least part of said surface of said substrate;

a gaseous substance supply system for applying a gaseous substance on said surface of said substrate. Preferably, said gaseous substance supply system and said liquid supply system are positioned such that said gaseous substance is applied closer to the centre of said rotary movement of said substrate holder than said liquid.

- 30 Particularly said liquid supply system is movable relative to said substrate holder.

In an embodiment of the invention, said apparatus further comprises a chamber, preferably pressurizable, wherein said substrate holder is positioned. This chamber is designed in a manner to avoid back splashing of the liquid removed from a

整理番号 162881

ページ (7)

surface onto said surface. For instance, a chamber having slanted walls may be used. Particularly, the substrate holder may be positioned horizontally in said chamber. In such case, preferably the vertical walls of said chamber are oriented such that the angle between said walls and the horizontally positioned substrate holder is smaller than 90  
5 degrees in order to prevent back splashing of the liquid which is removed according to the method of the present invention.

In another embodiment of the invention, said apparatus further comprises a generator of megasonic energy and a transmitter for transmitting said megasonic  
10 energy to a surface of the substrate via the liquid being supplied at said surface.

In another embodiment of the invention, the gaseous substance supply system can comprise at least one nozzle for applying said gaseous substance on said surface of said substrate and said liquid supply system can comprise at least one nozzle for  
15 applying said liquid on said surface of said substrate, said nozzles are positioned such that said gaseous substance is actively applied closer to the centre of the rotary movement of the substrate holder than said liquid. Particularly, at least locally a sharply defined liquid-vapor boundary can be created which is located inbetween a first and a second adjacent nozzle, said first nozzle being part of said gaseous  
20 substance supply system, said second nozzle being part of said liquid supply system. Further according to the apparatus of the invention, said nozzles can be mounted on an arm, said nozzles being movable on said arm and/or said arm being movable relative to said substrate holder.

25 In another embodiment of the invention, the gaseous substance supply system comprises at least one static inlet for applying said gaseous substance on said surface of said substrate and the liquid supply system comprises at least one nozzle for applying said liquid on said surface of said substrate. Particularly, at least locally, a sharply defined liquid-vapor boundary can be created being located between the  
30 rotation centre and the liquid supply nozzle being located at the shortest radial distance from the rotation centre. Further according to the apparatus of the invention, said liquid nozzles can be mounted on an arm, said nozzles being movable on said arm and/or said arm being movable relative to said substrate.

整理番号 162881

ページ (8)

## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 depicts a schematic representation (vertical cross-section) of a tool used for removing a liquid from the topside of a surface of a rotating substrate according to an embodiment of the invention.

Figure 2 a) depicts a schematic representation, i.e. a top view, while fig. 2 b) depicts a cross-section (2b-2b) of a tool used for removing a liquid from a rotating substrate according to an embodiment of the invention.

Figure 3 a) depicts a top view of the cross-sectional plane (C-D of fig 2 b)) perpendicular to the surface of the substrate through the point of liquid impingement (30) and perpendicular to the imaginary line connecting the point of liquid impingement and the rotation centre (31) of a tool used for removing a liquid from a rotating substrate according to an embodiment of the invention. The vector representing the velocity of the liquid leaving the nozzle is in this cross-sectional plane (C-D) or in a plane (3b-3b) perpendicular to the surface of the substrate making a small angle (33) with (C-D), i.e. the liquid velocity vector can be slightly oriented outwards. Figure 3 b) depicts the 3b-3b plane.

Figure 4 a) depicts a schematic representation, i.e. a top view, while fig. 4 b) depicts a cross-section (4b-4b) of a tool used for removing a liquid from a rotating substrate according to an embodiment of the invention.

Figure 5 depicts a vertical cross-section of an implementation of a tool according to an embodiment of the invention.

## DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

In relation to the appended drawings the present invention is described in detail in the sequel. Several embodiments are disclosed. It is apparent however that a person skilled in the art can imagine several other equivalent embodiments or other ways of executing the present invention, the spirit and scope of the present invention being limited only by the terms of the appended claims.

In an aspect of the invention a method of removing a liquid from at least one surface of at least one substrate is disclosed, said method comprising the steps of:

supplying a liquid on at least a part of said surface of said substrate;

supplying a gaseous substance to said surface of said substrate, said gaseous substance being at least partially miscible with said liquid and when mixed with said liquid yielding a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid;

and

subjecting said substrate to a rotary movement. Said gaseous substance can comprise a vaporised substance which is miscible with said liquid and when mixed with said liquid yields a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid. A vaporised substance is defined as a mist of finely dispersed liquid droplets of an element or a compound or a mixture of elements or as a vapor. A vapor is defined as the gas phase occurrence of an element or of a compound or of a mixture of elements if the element or compound or mixture should be in the liquid or solid phase at the given temperature and pressure conditions. Thus a vapour can co-exist in one environment with the solid or liquid phase of the element. A vapour is a specific gas phase occurrence of an element or a compound or a mixture of elements. Said gaseous substance can comprise a gas which is miscible with said liquid and when mixed with said liquid yields a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid. Said gaseous substance can comprise a mixture of a vaporised substance and a gas, particularly an inert gas like e.g. helium, argon or nitrogen, said mixture being at least partially miscible with said liquid and when mixed with said liquid yielding a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid. Particularly, by supplying said liquid and said gaseous substance on said surface of said substrate, at least locally a sharply defined liquid-vapor boundary is created. Said boundary has to be such that, at least within the part of the surface which is not rewetted during a

整理番号 162881

ページ (10)

subsequent revolution, said boundary is a continuous one, i.e. said part is determined by the lateral movement of said boundary during a revolution. According to the method of the present invention, said rotary movement is performed at a speed to guide said liquid-vapor boundary over said substrate. The configuration is such that  
5 the liquid is kept at the liquid side of the liquid-vapor boundary.

According to this method of the invention, on at least one surface, preferably on both opposite surfaces simultaneously i.e. the top and bottomside, of at least one substrate fresh liquid is sprayed continuously. The entire surface at the liquid side of  
10 the liquid-vapor boundary can be covered with a film of the liquid. The speed of the rotary movement is chosen such that the flow of said sprayed liquid on said surface of the wafer is transported outwards due to the centrifugal forces. The rotational speed, the flow of the liquid supply, and the orientation and the velocity at which the liquid arrives on the surface can be optimized in order to result in a liquid film with a sharp  
15 and stable liquid-vapor boundary and to keep the thickness of the liquid film small enough to avoid excessive losses of liquid on the bottomside by gravitational forces. Moreover, said gaseous substance when mixed with the liquid, results in a surface tension reduction of said liquid thereby facilitating the movement of said liquid towards an edge of the substrate. The surface left behind is cleaned and dried. It is  
20 presumed that this drying action is obtained according to at least the combination of the Marangoni effect and a second force. Preferably this second force is the force introduced by a rotary movement or e.g. an oscillating movement. According to the Marangoni effect said substances will be mixed with the liquid such that in the liquid meniscus, its concentration decreases in the direction of the liquid. This gradient in  
25 concentration creates an additional force exerted on the liquid film in the direction of the liquid film resulting in a good drying performance. Particularly, the centre of the rotary movement can coincide with the centre of the substrate, i.e. the substrate spins around its own centre. In this case, if a liquid is sprayed on a surface of a substrate rotating typically with a speed between 2 and 20 revolutions per second, but the  
30 invention is not limited thereto, a curved shaped liquid-vapor boundary is created. The entire surface area outside of this curved boundary, can be covered with a film of the liquid. Particularly when using hydrophilic substrates, the entire surface area outside of this curved boundary is covered with a continuous film of the liquid. However also other more complex shaped boundaries can be created, particularly on substrates with

整理番号 162881

ページ (11)

a high contact angle for the liquid and if a low flow of liquid is applied. Such complex shaped boundaries will also assist in removing a liquid.

The liquid is selected dependent on the applied wet processing step: for etching steps, e.g. dilute aqueous solutions comprising e.g. HF can be used; for cleaning steps, e.g. a mixture of  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  or a mixture of  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  or dilute  $\text{HCl}$  or a mixture comprising  $\text{O}_3$  can be used; for rinsing steps, the rinsing liquid can comprise  $\text{H}_2\text{O}$ , or a mixture of  $\text{H}_2\text{O}$  and an acid, said mixture preferably having a pH between 2 and 6. Preferably said acid is one of the group of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . To initiate the removal process, besides said liquid also a gaseous substance is sprayed on at least one surface of said substrate. Said gaseous substance can comprise a substance, like e.g. isopropyl alcohol (IPA), diacetone, ethyllactate, ethylglycol, methylpyrrolidon or a mixture of one of the aforementioned substance, which when vaporised is miscible with said liquid and when mixed with said liquid yields a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid

There are several implementations possible to apply both the liquid and the vapor of the surface tension reducing substance on at least one surface of at least one substrate. Preferably the implementation has to be such that the gaseous substance is supplied initially at or very close to the centre of the rotary movement, while the liquid is supplied out of centre but adjacent to the gaseous substance supply. The liquid can also be additionally supplied further away from said centre. By doing so on said surface of said substrate a liquid-vapor boundary can be formed which is initially located at said centre. Then, due to the rotary movement and the movement of the gaseous substance and liquid supply system, this boundary is slowly guided outwards from the centre to the edge to thereby remove the liquid or the solution of said liquid from said surface of said substrate. A sharply defined liquid-vapor boundary, at least locally, is helpful in order to obtain an optimal performance. The method of the present invention is perfectly suited to handle a horizontal positioned substrate resulting in a secure and reliable approach which is compatible with substrate handling in most of the other process steps in the manufacturing of integrated circuits. Moreover because, according to the present invention, the liquid of the liquid-vapor boundary is continuously refreshed, besides a good drying performance also a better cleaning performance is obtained simultaneously. A better cleaning performance can

be obtained regardless of the precise nature of the liquid, i.e. a wet processing liquid like e.g. a cleaning liquid or a rinsing liquid or a wet etching liquid, as long as the liquid is miscible with the surface tension reducing gaseous substance. Particularly said liquid can be a dilute aqueous solution. Furthermore the required amounts of  
5 liquid are substantially lower compared with conventional wet processing baths or tanks.

According to the method of the present invention first the liquid can be supplied on a surface of a substrate at or very close to the centre of the rotary  
10 movement, while there is no gaseous substance supply. Then, the liquid supply is moved slightly out of said centre and the gaseous substance is supplied at said centre.

Further according to the method of the present invention first the liquid can be supplied on a surface of a substrate at or very close to the centre of the rotary  
15 movement, while substantially simultaneously the gaseous substance is supplied adjacent to said liquid supply. Then, the liquid supply is moved slightly out of said centre, while the gaseous substance supply is moved to said centre. Once a liquid-vapor boundary is established, at least locally, both the liquid supply and the gaseous substance supply are moved such that the liquid-vapor boundary is guided outwards.

20 In another embodiment of the invention the centre of the rotary movement coincides with the centre of the substrate, i.e. the substrate rotates around its own centre. Then the gaseous substance supply system, e.g. a nozzle is moved to the centre of the rotary movement, i.e. the centre of the substrate, and the pressurised gaseous  
25 substance is supplied actively at said centre while the liquid is supplied slightly out of centre. The liquid can also be supplied further away from said centre. By doing so on said surface of said substrate a liquid-vapor boundary is formed which is initially located at said centre. Then, due to the rotary movement and the movement of the gaseous substance and liquid supply system, this boundary is slowly guided outwards  
30 from the centre to the edge of said surface of said substrate to thereby remove the liquid or the solution of said liquid from said surface of said substrate.

In another embodiment of the invention, in order to enhance the cleaning performance of the liquid removal process of the present invention, an additional force

整理番号 162881

ページ (13)

can be exerted on the liquid, particularly on the liquid near the liquid-vapor boundary. Particularly, said liquid can be agitated by using megasonic energy. This megasonic energy can be generated locally by a generator and transmitted to the liquid. Particularly, said generator can be integrated in the liquid supply system and directly  
5 transmitting the megasonic energy to the liquid. Then, this megasonic energy is transferred to the surface of the substrate via the liquid. In an implementation a megasonic liquid nozzle or jet is used. This megasonic liquid nozzle consist of a liquid nozzle and a generator. The liquid which is dispensed on the surface by this megasonic liquid nozzle is agitated by means of said generator. Because there is a continuous flow  
10 between the megasonic liquid nozzle and the surface, the megasonic energy is transferred to the surface via the liquid to thereby enhance the cleaning performance of the liquid. This megasonic liquid nozzle can be mounted on an arm together with a gaseous substance supply nozzle. In another implementation, a megasonic arm can be used. This megasonic arm consists of a megasonic generator and a liquid supply  
15 system. Particularly said megasonic generator comprises a transducer and a transmitter. Preferably this transmitter has a cylindrical shape and extends along said arm. Said megasonic arm extends over a surface of a substrate, preferably close to said surface. Liquid can be supplied to said surface of the substrate. This liquid is confined between said surface and said arm. So again the megasonic energy can be transmitted  
20 to the liquid by means of the transmitter and subsequently via said liquid to the surface of the substrate. Preferably, to maximize the capillary effect during the liquid removal process of the present invention, the distance between the arm and the surface of the substrate is about 0.5 mm or less, but the invention is not limited thereto.

25 In an aspect of the invention an apparatus for removing a liquid from at least one surface of at least one substrate is disclosed, said apparatus comprising:

a substrate holder (1) (11) which is subjectable to a rotary movement, said substrate (2) being releasably held said substrate holder;

30 a liquid supply system (5) for applying a liquid on at least a part of said surface of said substrate;

a gaseous substance supply system (4) for applying a gaseous substance on said surface of said substrate, and where said gaseous substance supply system and said liquid supply system are positioned such that said gaseous substance is applied closer to the centre of said rotary movement of said substrate holder than said liquid.

In an embodiment of the invention, as illustrated in figure 1, a substrate (2) is placed on a revolving substrate holder (1). Said substrate can be placed in a chamber of a tool comprising at least one chamber. Said substrate holder and the substrate thereon are rotating with a speed which is typically between 2 and 20 or more revolutions per second. A movable arm (3), which can be guided between the centre and the edge of the substrate extends above the topside of the substrate. Initially one end of this arm is located near the centre of the rotary movement, i.e. the centre of the substrate. Said arm comprises at least two supply systems, a first supply system comprising means (4) for supplying a surface tension reducing gaseous substance to the substrate, a second supply system comprising means (5) for supplying a liquid to the substrate. Said first supply system further comprises at least one nozzle, initially being placed at or near the centre of the substrate, for spraying said gaseous substance on said substrate. Said second supply system further comprises at least one nozzle, being placed more outwards than said nozzle for spraying gaseous substance, for spraying said liquid on said substrate. Alternatively, instead of a movable arm comprising fixed nozzles also movable nozzles on a fixed arm can be used. To ensure that each part of the substrate is effectively dried, the translation speed,  $v$ , at which the arm, i.e. the nozzles, moves can be adapted to the rotational (angular) speed,  $\omega$ , of the substrate. Suppose that  $\Delta r$  is the translation distance, being the radial distance over which the liquid-vapor boundary extends radially during one revolution, then the rotational speed can be chosen such that:

$$\Delta r = \frac{2 \pi v}{\omega}$$

For example, suppose that the translation distance per revolution,  $\Delta r$ , equals 1 mm and that the translation speed,  $v$ , equals 1 mm per second, then the rotational speed is 1 revolution per second.

In tests, the nozzles are located such that their centre lines will draw concentric circles on the surface with a difference in radius on the order of 5 mm. By doing so, at the topside of the substrate a curved liquid-vapor boundary is formed which is initially located at said centre of the substrate. Then this boundary is slowly guided outwards by moving said arm (3) from the centre to the edge of the substrate to thereby remove the liquid or the solution of said liquid from the topside of said substrate. The liquid-vapor boundary is located in between the nozzle providing the

整理番号 162881

ページ (15)

surface tension reducing gaseous substance and the nearest nozzle spraying the liquid. Using this method fresh liquid with very low concentration of the surface tension reducing gaseous substance is supplied at the liquid-vapor boundary thus maximizing the removal of the liquid (maximizing Marangoni force). In figure 1 the nozzles (6) are  
5 placed such that the gaseous substance is sprayed perpendicular, i.e. at an angle of  $90^\circ$ , on the substrate and also the liquid is sprayed on the substrate. Spraying the liquid can be done such that at least locally a sharp and stable curved boundary is obtained, and particularly in case hydrophilic substrates are used the entire surface of the substrate at the outside of the boundary is kept wet. This will involve optimization of the  
10 orientation of the liquid nozzle(s) and of the velocity of the liquid leaving the nozzle. In order to limit splashing of the liquid the angle (32) between the velocity vector of the liquid (figure 3 (13)) when leaving the nozzle and the velocity vector of the rotating surface (figure 3 (14)) at the point (30) where the liquid flow impinges can be kept small. Eventually, the liquid nozzles can also be slightly oriented outwards, i.e.  
15 typically at an angle (33) between 0 degrees and 5 degrees. For removing a liquid having a low contact angle in contact with the surface, it is found sufficient to have only one nozzle for supplying the liquid. In case of higher contact angles, in order to maintain a wet substrate surface outside the drying boundary, additional nozzles for spraying liquid can be installed at equal or greater distance from the rotation centre  
20 (31). In order to further limit the consumption of the liquid the additional nozzles can be turned off as they move over the substrate edge. It may be useful to progressively modulate the flow and the rotation speed as the drying proceeds from the centre towards the edge of the substrate.

25 According to this embodiment of the invention, as an example, experiments are performed using such an apparatus for removing a liquid from the topside of a substrate. Particularly, the gaseous substance supply system of said apparatus comprises one nozzle and the liquid supply system of said apparatus also comprises one nozzle. Said nozzles are mounted on an arm, said arm being movable relative to  
30 said substrate. The substrates used in the experiments are silicon wafers with a diameter of 150 mm with a deposited oxide layer on top. The thickness of the oxide layer is 1.1  $\mu\text{m}$ . The wafers are polished by means of chemical mechanical polishing. After this treatment, the thickness of the remaining oxide layer is 700 nm. Immediately thereafter the wafers are put in a water container.

In a first test a state of the art method is used to remove the water from the topside of a wafer. The wafer is placed on a substrate holder and subjected to a rotary movement at a speed of 600 revolutions per minute during 40 seconds while only a surface tension reducing gaseous substance, i.e. a mixture of vaporised isopropyl alcohol (IPA) and nitrogen, is supplied. The experiment is performed in a class 10000 cleanroom area. After this removal treatment light point-defects (LPD's), being a measure for the number of contamination particles, are measured using a Tencor Surfscan 6400. The number of LPD's per wafer measured with a polystyrene latex sphere equivalent (PSLSE) diameter between 0.2 and 0.3  $\mu\text{m}$  is 309 with a standard deviation of 113. These numbers are an average of LPD measurements on two different wafers which were subjected to the same treatment according to this first experiment.

In a second test, according to this embodiment of the present invention a method is used to remove the water from the topside of a wafer. The wafer is placed on a substrate holder and subjected to a rotary movement at a speed of 600 revolutions per minute during 15 seconds or 25 seconds. A pressurized surface tension reducing gaseous substance, i.e. a mixture of vaporised isopropyl alcohol (IPA) and nitrogen, is actively supplied by the first nozzle, while a liquid, i.e. fresh water, is actively supplied by the second nozzle. The arm comprising the nozzles is moved from the centre to the edge with a radial velocity of 5 mm per second or 3 mm per second. The experiment is performed outside a cleanroom area. After this removal treatment light point-defects (LPD's), being a measure for the number of contamination particles, are measured using a Surfscan 6400. The number of LPD's per wafer measured with a PSLSE diameter between 0.2 and 0.3  $\mu\text{m}$  is 14 with a standard deviation of 5. These numbers are an average of LPD measurements on six different wafers, 3 which are subjected to the same treatment, i.e. with a radial velocity of 5 mm per second, and the other three wafers which are also subjected to the same treatment, i.e. with a radial velocity of 3 mm per second according to this second experiment. From the LPD measurements it is clear that the method of the present invention has a better cleaning and drying performance, particularly with regard to particles.

30

In an embodiment of the invention, as illustrated in figure 2, a substrate (2) can be clamped into a ring-shaped substrate holder (11) having an inner diameter larger than the diameter of the substrate. The clamping is done using minimal contact surface. The substrate holder or alternatively the substrate itself is placed between at

整理番号 162881

ページ (17)

least two revolving means (12) which transmit the rotational force to said substrate holder comprising the substrate or alternatively to said substrate alone. Said substrate holder comprising said substrate or said substrate alone can be placed in a chamber of a tool comprising at least one chamber. Said substrate is rotating with a speed which is typically between 2 and 40 revolutions per second, or between 1 and 100 revolutions per second, or between 10 and 60 revolutions per second. Two movable arms (3), which can be guided separately or simultaneously between the centre and the edge of the substrate extend above the topside and below the bottomside of the substrate. Initially one end of each of these arms is located near the centre of the substrate. Each of these arms comprises at least two supply systems, a first supply system comprising means (4) for supplying a surface tension reducing gaseous substance to the substrate, a second supply system comprising means (5) for supplying a liquid to the substrate. Said first supply system further comprises at least one nozzle, being placed near the centre of the substrate, for spraying said gaseous substance on said substrate. Said second supply system further comprises at least one nozzle, being placed more outwards than said nozzle for spraying gaseous substance, for spraying said liquid on said substrate. By doing so both at the topside and on the bottomside of the substrate a liquid-vapor boundary can be formed which is located at said centre of the substrate. Then this boundary is slowly guided outwards by moving said arms (3) from the centre to the edge of the substrate to thereby remove the liquid or the solution of said liquid from the surfaces of said substrate. In order to limit splashing of the liquid the angle between the velocity of the liquid (figure 3 (13)) when leaving the nozzle and the velocity of the rotating surface (figure 3 (14)) at the point where the liquid flow impinges can be kept small.

25

Another approach for building this rotation system is shown in figure 4. In this case, at the bottomside is, a set of arms (18) with a bar of nozzles (19) attached thereon at the bottomside is mounted on a central shaft (15). Around this shaft a hollow shaft (16) is rotating. On this hollow shaft the clamping means (17) of the substrate are fixed. The set of arms moving over a radius of the substrate comprises at least a first arm and a second arm and can be made compact, i.e. like a man's arm. Said first arm is connected to said shaft to rotate about a first axis orthogonal to and through the rotation centre of the substrate holder. Said second arm is parallel to but offset from the first arm with the first arm and the second arm being rotatably connected at a joint to rotate about an

30

整理番号 162881

ページ (18)

axis parallel to the first axis. The set of arms on the topside can be similar, but no rotation gear is required at the topside.

5 In an embodiment of the invention (fig. 5), the liquid supply system (3) comprises a cup-shaped nozzle (51) which can be guided over the rotating substrate (2) and which is positioned very close to a surface of a substrate. Particularly, the distance between this cup-shaped nozzle and a surface of the substrate is typically about 0.5 mm. The liquid, e.g. water, can be supplied through the cup.

10 In another embodiment of the invention, said apparatus further comprises a generator of megasonic energy and a transmitter for transmitting said megasonic energy to a surface of the substrate via the liquid being supplied at said surface. In particular a megasonic liquid jet or a megasonic arm can be used

15 In another embodiment of the invention, the gaseous substance supply system comprises at least one static inlet for applying said gaseous substance on said surface of said substrate and the liquid supply system comprises at least one nozzle for applying said liquid on said surface of said substrate. Particularly, at least locally, a sharply defined liquid-vapor boundary can be created being located between the  
20 rotation centre and the liquid supply nozzle being located at the shortest radial distance from the rotation centre. Further according to the apparatus of the invention, said liquid nozzles can be mounted on an arm, said nozzles being movable on said arm and/or said arm being movable relative to said substrate.

25 In further tests, according to the method of the invention, the nozzles are positioned in order to draw concentric circles on the surface with a difference in radius in the order of 6 mm. One nozzle is provided to spray the liquid, i.e.  $H_2O$  on a surface of a 150 mm silicon wafer. The rate of the liquid flow is about 60 ml per minute. The surface tension reducing gaseous substance used is a mixture of vaporised IPA and a  
30 nitrogen gas. The rotation speed is about 300 revolutions per minute. These conditions are suited to remove the liquid very efficiently for hydrophilic wafers. It is found that particularly for hydrophobic silicon wafers, it is important to have a sufficiently high liquid supply to keep the outer parts of the wafer wet. Preferably additional nozzles can be provided to ensure this.

整理番号 162881

ページ (19)

According to the method of the present invention, the same rotation station can be used to perform a wet chemical processing step like e.g. a wet etching step, wet cleaning and rinsing a substrate, or to perform an arbitrary sequence of such wet processing steps. In an embodiment of the invention, prior to the initiation of the liquid removal process, i.e. prior to supplying a surface tension reducing gaseous substance, an etching, cleaning or rinsing liquid or a continuous sequence of such liquids can be supplied to at least one surface of the substrate. For example, this can be done by using at least one of the liquid nozzles (and eventually additional nozzles further away from the centre). The parameters can be optimized such that a continuous liquid film is present on the surface. The spinning motion will quickly transport the liquid over the surface towards the edge, thus allowing relatively short carry-over transients and thus also allowing for relatively short rinsing times. Using such a continuously switched flow of liquids eliminates the passage of liquid-gas interfaces over the surface. The liquid removal method of the present invention is applicable for each sequence of at least one wet processing step by supplying a surface tension reducing gaseous substance together with the liquid. The removal method can thus be applied directly on the processing liquid if beneficial for the application. Since the proposed removal method is found to be very fast, process non-uniformity over the surface, i.e. centre to edge or edge to edge, can be kept very low.

整理番号 162881

ページ (20)

## WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method of removing a liquid from at least one surface of at least one substrate comprising the steps of:
  - 5       subjecting said substrate to a rotary movement
  - supplying a liquid on at least a part of said surface of said substrate; and
  - supplying a gaseous substance to said surface of said substrate while supplying said liquid, said gaseous substance being at least partially miscible with said liquid and when mixed with said liquid yielding a mixture having a surface tension being
  - 10       lower than that of said liquid.
- 15       2. A method as recited in claim 1, wherein, by supplying said liquid and said gaseous substance on said part of said surface of said substrate, at least locally a sharply defined liquid-vapor boundary is created.
3. A method as recited in claim 1, wherein said rotary movement is performed at a speed to guide said liquid-vapor boundary over said surface of said substrate .
4. A method as recited in claim 3, wherein said rotary movement is on a single
- 20       substrate applied such that said substrate rotates around its own centre.
5. A method as in claim 4, wherein the rotation speed is in the range from 2 to 40 revolutions per second.
- 25       6. A method as recited in claim 1, wherein said gaseous substance comprises a vaporised substance which is miscible with said liquid and when mixed with said liquid yields a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid.
- 30       7. A method as recited in claim 6, wherein said vaporised substance is selected from a group comprising isopropyl alcohol (IPA), diacetone, ethylglycol, ethylactate and methylpyrrolidon or a mixture thereof.

整理番号 162881

ページ (21)

8. A method as recited in claim 1, wherein said gaseous substance comprises a mixture of a vaporised substance and a gas, said mixture being at least partially miscible with said liquid and when mixed with said liquid yielding a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid.
- 5
9. A method as recited in claim 8, wherein said vaporised substance is selected from a group comprising isopropyl alcohol (IPA), diacetone, ethylglycol and methylpyrrolidon or a mixture thereof and said gas is an inert gas.
- 10
10. A method as recited in claim 1, wherein said gaseous substance comprises a gas which is miscible with said liquid and when mixed with said liquid yields a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid.
11. A method as recited in claim 1, wherein said liquid is one of a group of an etching liquid, a cleaning liquid or a rinsing liquid.
- 15
- 12.
- A method as recited in claim 1, wherein said liquid is a dilute aqueous solution.
- 20
13. A method as recited in claim 11, wherein said cleaning liquid comprises a mixture of  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ; or comprises a mixture of  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ; or comprises diluted  $\text{HCl}$ ; or comprises a mixture comprising  $\text{O}_3$ .
14. A method as recited in claim 11, wherein said rinsing liquid comprises  $\text{H}_2\text{O}$ ; or a mixture of  $\text{H}_2\text{O}$  and an acid, said mixture having a pH between 2 and 6.
- 25
15. A method as recited in claim 1, wherein said liquid and said gaseous substance are supplied substantially simultaneously.
- 30
16. A method of removing a liquid from a first side and a second side of at least one substrate comprising the steps of:
- subjecting said substrate to a rotary movement
  - supplying a liquid an at least a part of said first side and at least a part of said second side of said substrate; and

整理番号 162881

ページ (22)

supplying a gaseous substance to said first side and said second side of said substrate while supplying said liquid, said gaseous substance being at least partially miscible with said liquid and when mixed with said liquid yielding a mixture having a surface tension being lower than that of said liquid.

5

17. A method as recited in claim 16, wherein said first side is the topside and said second side is the bottomside of said substrate.

18. An apparatus for removing a liquid from at least one surface of at least one substrate, said apparatus comprising:

10

a substrate holder which is subjectable to a rotary movement, said substrate being releasably held by said substrate holder;

at least one liquid supply system for applying a liquid on at least a part of said surface of said substrate;

15

at least one gaseous substance supply system for applying a gaseous substance on said surface of said substrate; and  
said gaseous substance supply system and said liquid supply system being positioned such that said gaseous substance is applied closer to the centre of said rotary movement of said substrate holder than said liquid.

20

19. An apparatus as recited in claim 18, further comprising a chamber wherein said substrate holder is positioned, said chamber being designed in a manner to avoid back splashing of said liquid on said surface of said substrate.

25

20. An apparatus as recited in claim 18, where said gaseous substance supply system comprises at least one nozzle for applying said gaseous substance on said surface of said substrate and said liquid supply system comprises at least one nozzle for applying said liquid on said part of said surface of said substrate, said nozzles are positioned such that said gaseous substance is applied closer to the centre of the rotary movement

30

21. An apparatus as recited in claim 18, where said nozzles are mounted on an arm, said arm being movable relative to said substrate holder.

22. An apparatus for removing a liquid from a first side and a second side of at least one substrate, said apparatus comprising:

a substrate holder which is subjectable to a rotary movement, said substrate being releasably held by said substrate holder;

5 a first and a second liquid supply system, said first liquid supply system for applying a liquid on at least a part of said first side of said substrate and said second liquid supply system for applying a liquid on at least a part of said second side of said substrate;

10 a first and a second gaseous substance supply system, said first gaseous substance supply system for applying a gaseous substance on said first side of said substrate and said second gaseous substance supply system for applying a gaseous substance on said second side of said substrate; and

15 said first gaseous substance supply system and said first liquid supply system being positioned such that said gaseous substance is applied closer to the centre of said rotary movement of said substrate holder than said liquid, and said second gaseous substance supply system and said second liquid supply system being positioned such that said gaseous substance is applied closer to the centre of said rotary movement of said substrate holder than said liquid.

Figure 1

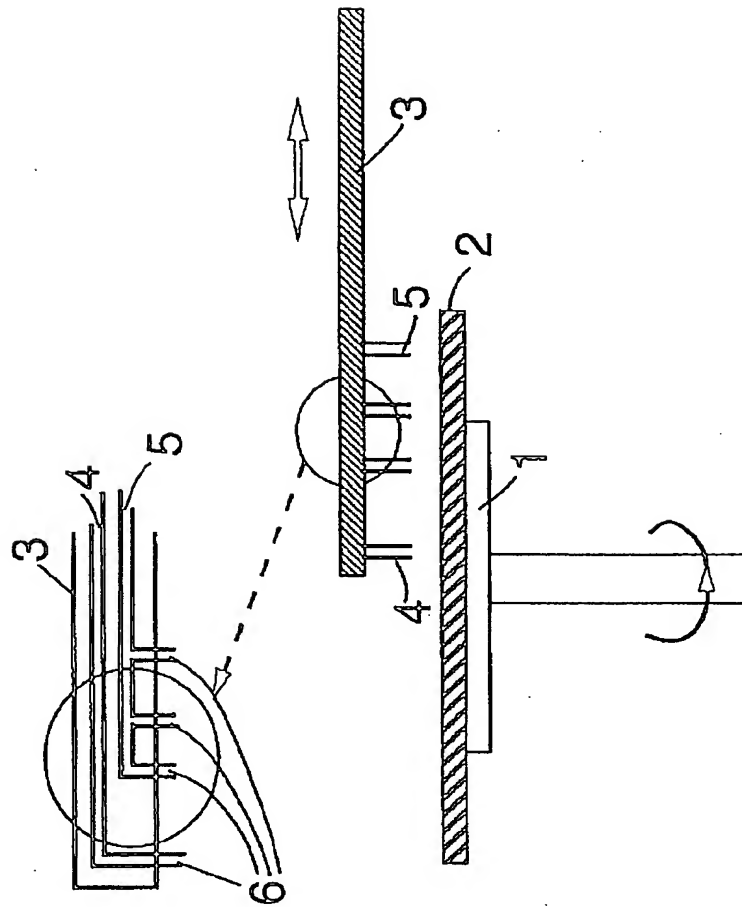


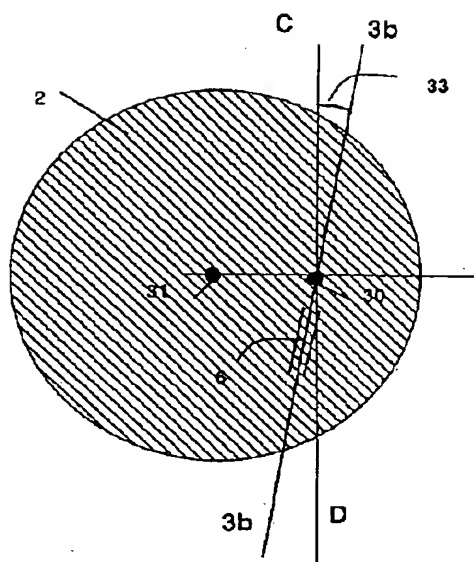
Figure 1 consists of two schematic diagrams, (a) and (b), illustrating a device for measuring the friction coefficient.

Diagram (a) is a top view of the device. It shows a circular disk 2 with a central shaft 3. The disk is surrounded by a ring 10, which is divided into segments 11 and 12. The shaft 3 is connected to a horizontal bar 3, which is shown with a double-headed arrow indicating its movement. The disk 2 is shown with a curved arrow indicating its rotation.

Diagram (b) is a side view of the device. It shows the disk 2, the shaft 3, and the segments 10 and 12. The segments 10 and 12 are shown in contact with horizontal surfaces C and D. The shaft 3 is shown with a double-headed arrow indicating its movement. The disk 2 is shown with a curved arrow indicating its rotation.

Figure 3

a)



b)

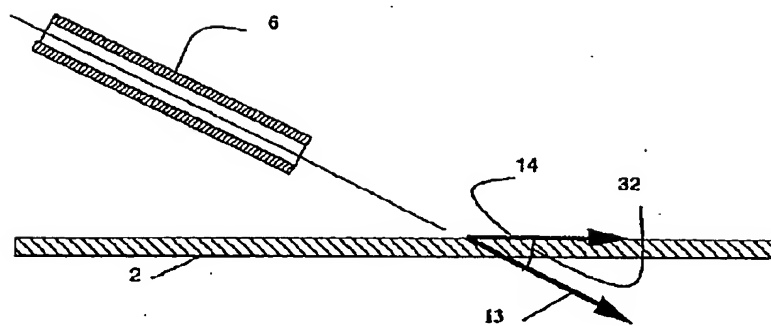


Figure 4

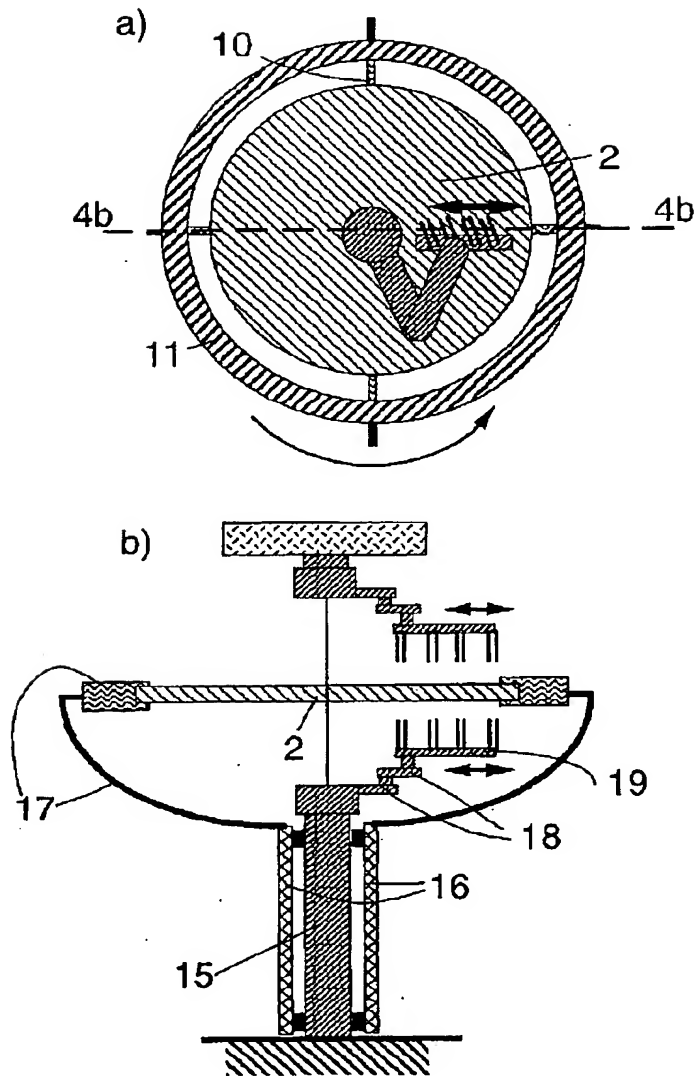
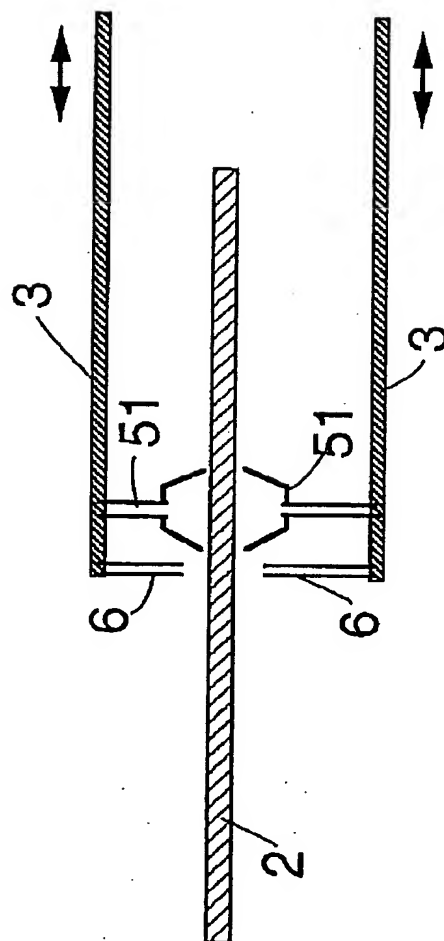


Figure 5



## ABSTRACT

## METHOD AND APPARATUS FOR REMOVING A LIQUID FROM A SURFACE OF A ROTATING SUBSTRATE

5

A method and an apparatus for removing a liquid, i.e a wet processing liquid, from a surface of at least one substrate is disclosed. A liquid is supplied on a surface of substrate. Simultaneously or thereafter besides the liquid also a gaseous substance can be supplied thereby creating at least locally a sharply defined liquid-vapor boundary.

10 The gaseous substance and the liquid can be selected such that the gaseous substance is miscible with the liquid and when mixed with the liquid yields a mixture having a surface tension lower than that of the liquid. According to the invention, the substrate is subjected to a rotary movement at a speed to guide said liquid-vapor boundary over said substrate thereby removing said liquid from said substrate.

15